

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 4008361 A1

⑳ Aktenzeichen: P 40 08 361.6
㉑ Anmeldetag: 15. 3. 90
㉒ Offenlegungstag: 4. 10. 90

⑤ Int. Cl. 5:
C 09 D 5/46

C 09 D 5/03
C 09 D 17/00
C 09 D 5/28
// C 09 D 163/00,
175/04, 167/00,
133/00, 177/00,
123/02, 127/06,
127/12, 181/04, 101/14

DE 4008361 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

21.03.89 GB 06495/89

⑦1 Anmelder:

Tioxide Group PLC, London, GB

⑦4 Vertreter:

Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys.
Dr.; Weickmann, F., Dipl.-Ing.; Huber, B.,
Dipl.-Chem.; Liska, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Prachtel,
J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000
München

⑦2 Erfinder:

Banford, Jonathan, Hartburn, Stockton on Tees,
Cleveland, GB

⑤4 Pulverförmige Beschichtungs-Zusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine pulverförmige Beschichtungs-Zusammensetzung, die ein trockenes, teilchenförmiges Gemisch eines aushärtbaren Harzes oder eines thermoplastischen Harzes und mit Vesikeln versehenen Polymerkörnern ist. Die Polymerkörner besitzen einen mittleren Volumendurchmesser von 3 bis 30 μm und werden aus einem polymeren Material hergestellt, das bei den, während der Herstellung oder der nachfolgenden Verwendung der Zusammensetzungen auftretenden Zeit- und Temperaturbedingungen nicht geschmolzen oder abgebaut wird. Der Anteil der Polymerkörner in der Zusammensetzung beträgt weniger als 40 Vol.-%. Die pulverförmigen Beschichtungs-Zusammensetzungen erzeugen eine mattere Oberflächenbeschaffenheit als die bereits bekannte glänzende Art. Die Polymerkörner sind vorzugsweise von sphärischer Gestalt und die Vesikel nehmen 5 bis 95% des Volumens der Körner ein. Die pulverförmigen Zusammensetzungen sind für einen weiten Anwendungsbereich geeignet.

DE 4008361 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft harzige Zusammensetzungen, insbesondere pulverförmige Beschichtungs-Zusammensetzungen. Pulverförmige Beschichtungs-Zusammensetzungen werden in wachsender Menge und in einer wachsenden Zahl von Anwendungsbereichen verwendet. Sie besitzen große Vorzüge, aber aufgrund ihrer Auftragsverfahren neigen die hergestellten Beschichtungen dazu, eine mehr glänzende anstelle einer matten Oberflächen-Beschaffenheit zu zeigen. Es besteht jedoch ein Bedarf zum Erzeugen einer matten Oberflächen-Beschaffenheit.

Gemäß vorliegender Erfindung enthält eine pulverförmige Beschichtungs-Zusammensetzung ein im wesentlichen trockenes, teilchenförmiges Gemisch von einem aushärtbaren Harz oder einem thermoplastischen Harz und Vesikel enthaltenden Polymerkörnern mit einem mittleren Volumendurchmesser von 3 bis 30 µm, die aus einem polymeren Material hergestellt sind, das unter allen, zur Herstellung der Zusammensetzung und auch zum Aushärten der aushärtbaren Harz-Zusammensetzung erforderlichen Temperatur- und Zeitbedingungen und bei allen zum Aufbringen einer thermoplastischen Harz-Zusammensetzung auf ein Substrat erforderlichen Temperatur- und Zeitbedingungen nicht geschmolzen oder nennenswert abgebaut wird. Der Anteil der Polymerkörner soll weniger als 40 Vol.-% des Gemisches betragen.

Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Beschichtungs-Zusammensetzungen beruhen auf einem Harz, das entweder ein aushärtbares oder ein thermoplastisches Harz ist, wobei Zusammensetzungen, die auf aushärtbaren Harzen beruhen, bevorzugt sind. Unter aushärtbaren Harzen sind solche zu verstehen, die beim Aushärten, üblicherweise unter Verwendung eines Aushärtungsmittels, nicht schmelzen oder beim Erhitzen nicht weich werden.

Im allgemeinen typische aushärtbare Harze sind Epoxyharze, Polyurethane, Polyesterharze, Epoxy-Polyester-Mischharze und Acrylharze. Es sind Epoxyharze erhältlich, die durch Wirkung eines Aushärtungsmittels mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, die auch von der Aushärtungstemperatur abhängig ist, aushärten. Es sind Zusammensetzungen erhältlich, die innerhalb 60 Sekunden oder weniger schmelzen, flüssig werden und aushärten.

Man verwendet im allgemeinen Aushärtungsmittel auf der Grundlage von Dicyandiamid, insbesondere die modifizierten und substituierten Derivate.

Polyesterharze wie z. B. gesättigte, ölfreie Harze auf der Grundlage von Isophthal- oder Terephthalsäuren, werden mit Diolen umgesetzt, um Hydroxyl-terminierte Harze herzustellen, die erfindungsgemäß verwendet werden können. Solche Harze können durch Reaktion mit einem Aminoharz, z. B. einem Melamin-Formaldehyd-Harz ausgehärtet werden. Polyesterharze mit freien Hydroxylgruppen können mit Isocyanaten, wie z. B. einem, mit einem Blockierungsmittel, z. B. Caprolactam-blockiertem Isophoron-Diisocyanat ausgehärtet werden. Solche ausgehärteten Harze enthalten Urethangruppen und sind daher im engen Sinne Polyurethane. Man kann auch andere Polyester verwenden, die Carboxylgruppen enthalten, wobei diese unter Verwendung von Polyepoxiden, z. B. Triglycidyl-Isocyanurat gehärtet werden können.

Es ist weiterhin möglich, als aushärtbare Harze Mischpolyester zu verwenden, die das Reaktionsprodukt eines Epoxyharzes und eines Polyesters sein können.

Man kann auch aushärtbare Acrylharze verwenden, die z. B. durch Polymerisierung eines Methacrylats auf ein Acrylrückgrat erhältlich sind. Zur Quervernetzung oder Härtung des Harzes kann man zweibasige Säuren verwenden. Andere geeignete Härtungsmittel sind Carboxy-terminierte Polymere.

Thermoplastische Harze, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen pulverförmigen Beschichtungs-Zusammensetzung geeignet sind, sind Polyvinylpolymere, Polyamide, thermoplastische Polyester, Polyolefine und Cellulosen. Üblicherweise sind die Harze plastifizierte Polyvinylchloride, Polyamide mit geeigneter Schmelztemperatur, Polyethylen, Polypropylen, Harze aus Celluloseacetatbutyrat, Polyester auf Grundlage von Terephthalsäure und 1,4-Butandiol, Ethylenchlor-trifluorethylen-Polymere, Polyvinylidenfluorid und Polyphenylsulfid.

Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen pulverförmigen Beschichtungs-Zusammensetzungen, im Falle daß es sich um eine härtbare Harz-Zusammensetzung handelt, auch ein Aushärtungsmittel für das Harz (wie zuvor beschrieben), ein Flußmittel und die Vesikel enthaltenden Polymerkörner. Im Falle einer pulverförmigen Beschichtungs-Zusammensetzung auf der Grundlage eines thermoplastischen Harzes enthält die Zusammensetzung im allgemeinen einen Plastifizierer, einen Stabilisator und die Vesikel enthaltenden Polymerkörner.

Die Harz-Zusammensetzung kann, sofern notwendig oder gewünscht, Pigmente wie Titandioxid und gefärbte Pigmente und Farbstoffe enthalten. Titandioxid-Farben oder/und gefärbte Pigmente können in der Zusammensetzung innerhalb oder außerhalb der Vesikel enthaltenden Polymerkörner vorliegen.

Die Körner eines Polymermaterials enthalten ein oder mehrere Vesikel, deren Wände durch das Polymer gebildet werden. Vorzugsweise sind die Körner im wesentlichen von sphärischer Form und die Vesikel nehmen 5% bis 95% des Gesamtvolumens der Körner ein. Besonders bevorzugt nehmen die Vesikel 20% bis 80% des Volumens der Körner ein.

Die Körner besitzen eine solche Größe, daß der mittlere Volumendurchmesser von 3 bis 30 µm, vorzugsweise von 5 bis 20 µm ist.

Im allgemeinen sind die Vesikel in den bevorzugten Körnern im wesentlichen sphärisch in der Form und haben einen Durchmesser von weniger als 20 µm, vorzugsweise von 0,1 bis 7 µm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 1 µm.

Im allgemeinen ist der Polymertyp der Körner nicht wesentlich. Es kann sich um einen Polyester, der durch Kondensation einer Polycarbonsäure und eines Polyols erhältlich ist, ein Polyesteramid, ein Polyurethan, ein Harnstoffaldehydharz, einen Celluloseester oder irgendein anderes geeignetes Material handeln. Vorzugsweise ist das Polymer ein ungesättigtes Polyesterharz, das mit einem ungesättigten Monomer quervernetzt ist.

Obwohl die Körner aus einer weiten Reihe verschiedener Polymere hergestellt werden können, sollte das Polymer, im Falle einer aushärtbaren Harz-Zusammensetzung, unter den Temperatur- und Zeitbedingungen

beim Vermischen oder Herstellen der Zusammensetzung sowie bei der späteren Aushärtung und, im Falle einer thermoplastischen Zusammensetzung, unter den Temperatur- und Zeitbedingungen des Aufbringens der Zusammensetzung auf ein Substrat nicht schmelzen oder nicht nennenswert abgebaut werden.

Andere Arten von Polymerteilchen, die zur Verwendung für die vorliegende Erfindung geeignet sind, sind als wasserunlösliche Kern/Hülle-Polymerteilchen bekannt, insbesondere solche mit einem einzigen Vesikel pro Teilchen. Bei solchen Teilchen ist der Kern aus einem polymeren Material gebildet, das bei Kontakt mit einer geeigneten Substanz quillt, und die Hülle ist aus einem anderen polymeren Material hergestellt, welches für die Substanz permeabel ist, die zur Reaktion mit dem Kern benötigt wird.

Die polymeren Körner können, sofern gewünscht, ein Pigment wie z. B. ein Titandioxidpigment enthalten, das in den Vesikeln oder in dem polymeren Material oder in beiden vorhanden sein kann. Die Körner können nach jedem geeigneten Verfahren hergestellt werden, aber gewöhnlich beinhaltet dies die Herstellung einer Wasser-in-Öl-Emulsion eines polymeren Materials, z. B. einem Polyesterharz, gelöst in einem Ölmaterial, z. B. Styrol oder einem quervernetzenden Monomer. Diese Emulsion wird dann in einer weiteren wäßrigen Phase dispergiert. Die Polymerisation erzeugt eine wäßrige Dispersion von Polymerkörnern mit Vesikeln.

Die wäßrige Dispersion von Polymerkörnern, die nach dem bevorzugten Verfahren hergestellt wird, kann nach dem in der Patentschrift Nr. GB 22 05 154A beschriebenen Verfahren getrocknet werden. Anschließend kann die getrocknete Zusammensetzung verwendet werden, um die pulverförmige Beschichtungs-Zusammensetzung herzustellen. Gemäß dem in der Patentschrift GB 22 05 154A offenbarten und beschriebenen Verfahren wird die wäßrige Dispersion durch Erhitzen unter einer Sauerstoff-freien Atmosphäre getrocknet, wobei solche Zeit- und Temperatur-Bedingungen vorliegen, daß ein nennenswerter Abbau der Teilchen möglichst gering bleibt.

Wenn die Polymerkörner ein Pigment enthalten, kann der Anteil des Pigments von 1 bis 60 Gew.-% des Gewichts der Körner betragen, vorzugsweise von 5 bis 45 Gew.-%.

Der Anteil der Polymerkörner in der pulverförmigen Beschichtungs-Zusammensetzung kann sich über einen weiten Bereich erstrecken, sollte aber weniger als 40 Vol.-% der Zusammensetzung und vorzugsweise 5 bis 30 Vol.-% betragen.

Im allgemeinen gibt es zwei Hauptverfahren für die Herstellung von pulverförmigen Beschichtungs-Zusammensetzungen, und zwar ein Schmelz-Mischverfahren und ein Trocken-Mischverfahren.

In einem Schmelz-Mischverfahren werden das Harz, die Vesikel enthaltenden Polymerkörner und die anderen Komponenten in trockener Form zusammengemischt und dann erhitzt, wobei vor dem Abkühlen eine Vermischung oder ein Extrudieren erfolgt. Das Erhitzen sollte ausreichend sein, um das im Gemisch enthaltene Harz, aber nicht die Körner zu schmelzen. Ebenso sollten Temperatur- und Behandlungsdauer nicht ausreichen, um ein unakzeptables vorzeitiges Aushärten einer aushärtbaren Harz-Zusammensetzung zu bewirken. Die extrudierte oder auf andere Weise vermischte Zusammensetzung wird abgekühlt, granuliert und auf eine gewünschte endgültige Teilchengröße gemahlen. Sofern gewünscht, können vor dem Verpacken noch erforderliche Zusatzstoffe in die Zusammensetzung eingebracht werden.

Bei einem Trocken-Mischverfahren wird das Harz in feinteiliger Form mit den Vesikel enthaltenden Polymerkörnern und anderen gewünschten Bestandteilen zusammen in einem Hochleistungsmischer vermischt. Die vermischte Zusammensetzung wird abgekühlt, und, sofern gewünscht, können nachträglich Zusatzstoffe zugegeben werden. Sofern gewünscht, kann die vermischte Zusammensetzung gesiebt werden, um vor dem Verpacken unerwünschte Teilchen mit zu großer oder zu geringer Größe zu entfernen.

Die pulverförmigen Beschichtungs-Zusammensetzungen gemäß vorliegender Erfindung können für einen weiten Anwendungsbereich eingesetzt werden und mittels jeder der weit verbreiteten Techniken wie z. B. elektrostatische Sprühbeschichtung, Fließbett-Beschichtung, elektrostatische Fließbett-Beschichtung und Heißflockung aufgebracht werden. Das Aufbringen erfolgt vorzugsweise durch elektrostatische Sprühbeschichtung.

Es soll klargestellt werden, daß die erfindungsgemäßen pulverförmigen Beschichtungs-Zusammensetzungen im wesentlichen trockene, teilchenförmige Gemische sind und im wesentlichen frei von Lösungsmitteln oder Dispersionsmedien sind.

Es werden beschichtete Produkte hergestellt, die eine matte Oberflächen-Beschaffenheit mit einem sogar fleckenlosen Aussehen besitzen. Vor der Verwendung von Vesikel enthaltenden Polymerkörnern besaßen Produkte mit matter Oberflächen-Beschaffenheit nicht das erforderliche Aussehen, teilweise wiesen sie sogar eine ungleichmäßig fleckige Oberflächen-Beschaffenheit auf.

Die erfindungsgemäßen Produkte eignen sich zur Beschichtung einer weiten Reihe von Produkten, die im Hause oder im freien eingesetzt werden können.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele verdeutlicht, wobei alle Teile Gewichtsteile sind.

Beispiel 1

(Herstellung von Kügelchen)

Ein ungesättigtes Polyesterharz wurde durch Cokondensation von Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Propylenglykol im Molverhältnis 3 : 1 : 4,5 hergestellt. Das Produkt besaß einen Säurewert von 16 mg KOH pro Gramm festes Harz.

44 Teile einer Lösung des obigen Harzes in Styrol mit einem 57 Gew.-%igen Feststoffgehalt wurden mit 3,5 Teilen Titandioxid-Pigment, das unter der Bezeichnung TIOXIDE R-HD6 erhältlich ist, und 0,18 Teilen Magnesiumoxid vermischt, bis eine gründliche Dispergierung eingetreten war (ungefähr 30 Minuten). Zu diesem Gemisch wurden 20 Teile Styrol und 4,9 Teile heißes Wasser (ungefähr 80°C) zugegeben und mit dem Vermengen eine Minute lang fortgefahren. Diese Ölphase wurde dann eine Stunde lang stehengelassen.

Getrennt davon wurden 0,6 Teile einer wäßrigen Lösung eines Ammoniumnonylphenol-Ethoxylatsulfat-oberflächenaktiven Mittels mit einem 90 Gew.-%igen Feststoffgehalt mit 0,18 Teilen industriellem, mit Methanol vergälltem Spiritus und 0,42 Teilen Wasser vermischt. Dieses Gemisch wurde mit 42 Teilen Wasser bei 50°C vermischt, so daß eine wäßrige Phase erhalten wurde, die langsam unter Rühren zur Ölphase gegeben wurde. Das entstehende Gemisch wurde 10 Minuten lang vermengt, um eine Wasser-in-Öl-Emulsion zu erzeugen.

45,5 Teile dieser Emulsion wurden sofort zu einer weiteren wäßrigen Phase gegeben, die 5 Teile einer Polyvinylalkohol-Lösung mit 7,5 Gew.-% Feststoffanteil (als Stabilisator), 1 Teil einer Hydroxyethylcellulose-Verdickerlösung mit einem Feststoffanteil von 1,5 Gew.-% und 80 Teile Wasser enthielt. Das resultierende Gemisch wurde 3 Minuten lang vermengt. Dann hatte sich ein Wasser-in-Öl-in-Wasser-System mit Ölkügelchen von einem mittleren Durchmesser von ungefähr 11 µm gebildet.

Anschließend wurden 28 Teile heißes Wasser unter geringstmöglichem Mischen zugegeben, gefolgt von 0,006 Teilen Eisen-II-Sulfat, gelöst in einer geringen Menge Wasser, 0,1 Teilen Diethylentriamin, ebenso in einer kleinen Menge Wasser gelöst, und 0,156 Teilen Cumolhydroperoxid. Die Aufschlammung wurde ungestört über Nacht stehengelassen und auf über 50°C erwärmt, um eine komplette Vernetzung des ungesättigten Polyesters sicherzustellen. Dies ergab eine Aufschlammung von quervernetzten, Vesikeln enthaltenden, pigmentierten Polyesterharz-Kügelchen mit einem Feststoffgehalt von 16,1 Gew.-%.

Diese Aufschlammung wurde wie im folgenden beschrieben, nach der in der britischen Patentanmeldung GB 22 05 154A offenbarten und beanspruchten Methode getrocknet. Zu 4000 Teilen der Aufschlammung wurden 15 Teile einer 10%igen Ammoniaklösung und 40 Teile einer 5%igen Lösung eines Flokkulationsmittels gegeben. Bei dem Flokkulationsmittel handelt es sich um das Monoacetatsalz eines Diamins, das von einer Fettsäure abgeleitet ist. Anschließend wurde die Aufschlammung auf 70°C erhitzt und bis zum Eintreten der Flokkulation gerührt. Der Ansatz wurde durch ein übliches Vakuumfilter filtriert und anschließend mit klarem Wasser gewaschen, bis kein Polyvinylalkohol mehr im Filtrat nachgewiesen werden konnte. Der Test auf Polyvinylalkohol wurde durchgeführt, indem man eine Probe des Filtrats mit 10 × seinem Volumen Aceton mischte, worauf der enthaltene Polyvinylalkohol als weiße Trübung präzipitiert wird. Der resultierende Filterkuchen enthielt 18,4 Gew.-% an kugelförmigen Feststoffen.

2 kg des Filterkuchens wurden aufgebrochen und auf eine Schale in einen Ofen gelegt, der mit einem Thermostat ausgestattet war und mit Stickstoffgas durchspült werden konnte. Anschließend wurde der Kuchen 16 Stunden lang unter einer Stickstoffatmosphäre auf 110°C erhitzt, wobei danach kein weiterer Gewichtsverlust mehr festgestellt werden konnte.

Die trockenen Kügelchen bildeten eine weiche, krümelige weiße Masse, die ohne Rückstand durch ein Sieb mit Öffnungen von 106 µm gemahlen werden konnte.

Beispiel 2

(Standard)

Eine übliche pulverförmige Beschichtung mit einer PVC (Pigment-Volumen-Konzentration) von 15% wurde nach dem folgenden Verfahren hergestellt. 692 Teile eines zuvor zerkleinerten Epoxyharzes (Dow 663 U), 102 Teile einer zerkleinerten Fließkontroll-Grundmischung (5 Gew.-% Modaflow Laufmittel (ein Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat-Copolymer) in Dow 663 U Epoxyharz), 40 Teile Härter, bei dem es sich um ein beschleunigtes Dicyandiamid (Dow DEH 41) handelte, und 500 Teile Titandioxid-Pigment, erhältlich unter dem Namen TIOXIDE TR 92, wurden in einem wassergekühlten Henschel-Mixer vermengt. Das Vermengen wurde 5 Minuten lang bei einer Rotorgeschwindigkeit von 1800 Upm durchgeführt. Die Seiten und der Rotor der Maschine wurden nach einem anfänglichen 3minütigen Mischen abgeschabt.

Die resultierende Vormischung wurde unter Verwendung eines PR 46 Buss Ko-Kneader, der mit langsamer Geschwindigkeit betrieben wurde, bei 100°C extrudiert, dann abgekühlt und in einem kleinen Schneidgranulator (Cumberland) zerkleinert. Das zerkleinerte Extrudierprodukt wurde anschließend in einer Mini-KEK-Stiftmühle gemahlen und das erzeugte Pulver durch ein 200 mesh Sieb gesiebt, um vor dem Sprühen sämtliche Teilchen mit mehr als 75 µm zu entfernen.

Das Pulver wurde unter Verwendung einer manuellen Volstatic elektrostatischen Sprühvorrichtung auf Bonderite DG 12 (Eisenphosphat) Bleche aufgetragen, wobei die Spannung auf -90 kV eingestellt war. Das Pulver wurde durch 10minütiges Trocknen der Bleche bei 180°C im Ofen geschmolzen und zu einer durchgehenden Beschichtung ausgehärtet. Zur Messung der Beschichtungsdicke wurde ein Permascop, Typ ES verwendet, es wurden Bleche mit einer Beschichtungsdicke nach Härtung zwischen 45 und 55 µm ausgewählt.

Die Farbmessungen an den Blechen wurden unter Verwendung eines Gardner XL-23-Kolorimeters durchgeführt. Die Werte für L und b wurden auf der CIE-Lab-Skala bestimmt. Der Glanz wurde unter Verwendung eines Byk-Labotron-Multigloss-Glanzmessers ermittelt.

Beispiel 3 bis 6

(Erfindung)

Es wurde eine Reihe von Pulverbeschichtungen hergestellt, welche die trockenen, mit Vesikeln versehenen pigmentierten Polymerkügelchen enthielten, die gemäß Beispiel 1 erzeugt worden waren. Die Pigment-Volumen-Konzentration wurde bei 15% belassen, während die Kugelvolumen-Konzentration (BVC) zwischen 10% und 40% variiert wurde. Die Pulverbeschichtungen wurden nach demselben Verfahren wie im Beispiel 2 hergestellt, wobei die Kügelchen zum gleichen Zeitpunkt wie das Pigment zugegeben wurden. Die verwendeten

Mengen, in Gewichtsteilen, waren wie folgt:

	Beispiel 3	4	5	6	5
PVC	15%	15%	15%	15%	
BVC	10%	20%	30%	40%	
Epoxyharz	613	531	449	367	
Fließ-Kontroll-Grundmischung	90	78	66	54	10
Härter	35	30	26	21	
TiO ₂ -Pigment	500	500	500	500	
Kügelchen	30,4	60,7	91,4	121,4	

Die Tests wurden wie im Beispiel 2 durchgeführt. Die Ergebnisse sind weiter unten in Tabellenform dargestellt.

Beispiel 7

(Vergleich)

Es wurde eine weitere Pulverbeschichtung hergestellt, wobei ein anorganischer Füllstoff (Calciumcarbonat, Durcal 5) mit im wesentlichen derselben Größe wie die Kügelchen an deren Stelle verwendet wurde. Die Pigment-Volumen-Konzentration wurde bei 15% belassen, und eine Füllstoff-Volumen-Konzentration (EVC) von 20% wurde verwendet. Die Pulverbeschichtung wurde nach demselben Verfahren wie in Beispiel 2 hergestellt. Die verwendeten Mengen, in Gewichtsteilen, waren wie folgt:

	Beispiel 7	30
PVC	15%	
EVC	20%	
Epoxyharz	531	
Fließkontroll-Grundmischung	78	
Härter	30	35
TiO ₂ -Pigment	500	
Füllstoff	443	

Der Test wurde wie im Beispiel 2 beschrieben, durchgeführt. Die Resultate waren wie folgt:

Ergebnisse der Beispiele 2 bis 7

Beispiel	PVC %	BVC %	EVC %	L	b	20° Glanz	60° Glanz	45
2	15	—	—	94,8	0,4	77	98	
3	15	10	—	94,9	1,7	32	63	
4	15	20	—	94,9	2,9	9	32	50
5	15	30	—	94,9	3,6	2	8	
6	15	40	—	92,0	6,4	1	2	
7	15	—	20	93,6	0,6	29	75	

Beispiel 6 mit 40% BVC war zuvor nicht in einer bedeckende Beschichtung geschmolzen worden, und war daher kein brauchbares System. Beispiel 7, mit 20% EVC, zeigte eine wesentlich geringere Helligkeit als der Standard (Beispiel 2) oder als die Pulverbeschichtung mit einem gleichen Volumen an Kügelchen (Beispiel 4). Sein Glanz war wesentlich höher als der in Beispiel 4, somit sind die Kügelchen offenbar das überlegene Mattierungsmittel. Der Anstieg im Wert von *b* (d. h. der Gelbstich) mit steigender BVC war nicht auf thermische Zersetzung der Kügelchen zurückzuführen, da eine Probe der Kügelchen, die unter den gleichen Bedingungen erhitzt wurde, nur eine sehr geringe Farbänderung zeigte.

Allerdings ist der jeweils in diesen Beispielen verwendete Härter (Dow DEH 41) ein Amin. Amine sind im allgemeinen dafür bekannt, daß sie mit Polyestern bei Erhitzen wechselwirken, so daß gelbliche oder bräunliche Produkte entstehen.

Beispiel 8

(Standard)

5 Eine übliche Pulverbeschichtung mit einer PVC von 15% wurde nach folgendem Verfahren hergestellt: 691 Teile eines zuvor zerkleinerten Polyesterharzes (Uralac P 2400, von DSM Resins), 58 Teile Triglycol-isocyanurat (TGIC, Araldite PT 810, von Ciba-Geigy), 93 Teile zerkleinerter Fließmodifikator (Urad P 2518, von DSM Resins) und 500 Teile eines Allzweck-Titandioxid-Pigments, erhältlich unter dem Namen TIOXIDE TR 92, wurden in einem wassergekühlten Henschel-Mixer vermengt. Das Vermengen wurde 5 Minuten lang bei einer
10 Rotorgeschwindigkeit von 1800 Upm durchgeführt. Die Wände und der Rotor der Maschine wurden nach einer anfänglichen 3minütigen Mischungsperiode abgeschabt.

Die resultierende Vormischung wurde in einem Extruder (PR 46 Buss Ko-Kneader), der bei 100°C mit langsamer Geschwindigkeit betrieben wurde, extrudiert, dann abgekühlt und in einem kleinen Cumberland-Schneidgranulator zerkleinert. Anschließend wurde das zerkleinerte Extrusionsprodukt in einer Stiftmühle (Mini-KEK) gemahlen und das erzeugte Pulver durch ein 200 mesh Sieb gesiebt, um alle Teilchen mit mehr als
15 75 µm vor dem Sprühen zu entfernen.

Das Pulver wurde unter Verwendung einer manuellen elektrostatischen Sprühvorrichtung (Volstatic) auf Eisen-Phosphat-Bleche (Bonderite DG 12) aufgetragen, wobei die Spannung auf -90 kV eingestellt worden war. Das Pulver wurde geschmolzen und zu einer durchgehenden Beschichtung gehärtet, indem die Bleche 10
20 Minuten lang bei 200°C in einem Ofen erhitzt wurden. Zur Messung der Beschichtungsstärke wurde ein Permascop, Typ ES, verwendet. Es wurden Bleche mit einer Beschichtungsstärke nach Härtung zwischen 45 und 55 µm ausgewählt.

Farbmessungen auf den Blechen wurden unter Verwendung eines Gardner X-L-23 Colorimeters durchgeführt. Die Werte für *L* und *b* wurden auf der CIE-Labskala gemessen. Der Glanz wurde unter Verwendung eines
25 Byk-Labotron-Miltigloss-Glanzmessers ermittelt.

Beispiel 9 bis 10

(Erfindung)

30 Es wurden zwei Pulverbeschichtungen hergestellt, welche die trockenen, Vesikeln enthaltenden, pigmentierten Polymerkügelchen gemäß Beispiel 1 enthielten. Die Pigment-Volumen-Konzentration wurde bei 15% belassen und die Kugelvolumen-Konzentration (BVC) wurde auf 10% und 20% eingestellt. Die Pulverbeschichtungen wurden nach dem Verfahren gemäß Beispiel 8 hergestellt, wobei die Kügelchen in der gleichen Stufe wie
35 das Pigment zugegeben wurden. Die verwendeten Mengen waren, in Gewichtsteilen, wie folgt:

	Beispiel	
	9	10
40 PVC	15%	15%
BVC	10%	20%
Polyesterharz	615	533
TGIC	52	45
45 Fließmodifikator	83	72
TiO ₂ -Pigment	500	500
Kügelchen	30,8	61,6

50 Der Test wurde wie im Beispiel 8 durchgeführt. Die Resultate sind weiter unten in Tabellenform dargestellt.

Beispiel 11

(Vergleich)

55 Es wurde eine weitere Pulverbeschichtung hergestellt, wobei anstelle der Kügelchen ein anorganischer Füllstoff (Calciumcarbonat, Darcal 5) von im wesentlichen derselben Größe wie die Kügelchen verwendet wurde. Die Pigment-Volumen-Konzentration wurde bei 15% belassen, während eine Füllstoff-Volumen-Konzentration (EVC) von 20% verwendet wurde. Die Pulverbeschichtung wurde nach dem Verfahren gemäß
60 Beispiel 8 hergestellt. Die verwendeten Mengen, in Gew.-Teilen, waren wie folgt:

Beispiel 11

PVC	15%
EVC	20%
Polyesterharz	533
TGIC	45
Fließmodifikator	72
TiO ₂ -Pigment	500
Füllstoff	450

Der Test wurde wie im Beispiel 8 durchgeführt. Die Resultate sind weiter unten in Tabellenform dargestellt.

Beispiele 12 bis 13

(Erfindung, trockenes Vermischen)

Es wurden weitere Pulverbeschichtungen mit intermediären Kornvolumen-Konzentrationen hergestellt, indem gleiche Volumen von 2 pulverförmigen Beschichtungspulvern mit unterschiedlicher BVC vermengt wurden, so daß ein Produkt mit einer effektiven BVC erhalten wurde, die dem Mittelwert der einzelnen BVC's entsprach. Als Probe wurde eine Vermischung des 20% BVC-Systems und des 0% BVC-Systems (Standard) hergestellt, wobei eine effektive BVC von 10% erhalten wurde. Diese Mischung besaß die identischen Eigenschaften wie eine Pulverbeschichtung, die ab initio mit einer 10%igen BVC hergestellt wurde. Daher wurden die Gemische von Pulvern mit 0% BVC und 10% BVC (resultierend in einer effektiven BVC von 5%) und von Pulvern mit 10% BVC und 20% BVC (resultierend in einer effektiven BVC von 15%) als gleichwertig zu Pulverbeschichtungen betrachtet, die ab initio mit 5% BVC bzw. 15% BVC hergestellt wurden. Die Pulver wurden wie im Beispiel 8 aufgetragen und getestet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Ergebnisse der Beispiele 8 bis 13

Beispiel	PVC %	BVC %	EVC %	L	b	20° Glanz	60° Glanz
8	15	—	—	96,1	0,3	87	97
12	15	5	—	96,4	0,6	48	74
9	15	10	—	96,3	0,8	24	51
13	15	15	—	96,4	0,9	8	27
10	15	20	—	96,4	1,1	2	9
11	15	—	20	94,6	0,3	18	60

Beispiel 11 mit einer 20%igen EVC hatte eine wesentlich geringere Helligkeit als der Standard (Beispiel 8) oder die Pulverbeschichtung mit einem gleichen Volumen an Körnern (Beispiel 10). Sein Glanz war um vieles höher als der im Beispiel 10, demnach sind die Körner ein überlegenes Mattierungsmittel. Der Anstieg im Wert von *b* (d. h. der Gelbstich) mit zunehmender BVC war um vieles geringer als im entsprechenden Epoxysystem (Beispiele 2 bis 6) und würde bei der Verwendung keinen nennenswerten Nachteil darstellen. Es ist erwähnenswert, daß bei graphischer Darstellung des 60° Glanzes gegen die BVC bei den Beispielen 8, 9, 10, 12 und 13 eine lineare Beziehung zwischen den beiden Variablen bestand. Die überwiegende Zahl der Mattierungsmittel weisen einen weit geringeren direkten Effekt auf den Glanz auf. Daher bewirken diese Körner eine große Erleichterung bei der Auswahl einer BVC, um ein benötigtes 60° Glanzergebnis zu erhalten.

Patentansprüche

1. Pulverförmige Beschichtungs-Zusammensetzung, umfassend ein im wesentlichen trockenes, teilchenförmiges Gemisch eines härtbaren Harzes oder eines thermoplastischen Harzes, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gemisch mit Vesikeln versehene Polymerkörner enthält, die einen mittleren Volumendurchmesser von 3 bis 30 µm besitzen und aus einem Polymermaterial gebildet sind, das weder schmilzt, noch sich nennenswert zersetzt unter allen Temperatur- und Zeitbedingungen, die zur Herstellung der Zusammensetzung und auch zur Härtung der härtbaren Harz-Zusammensetzung erforderlich sind und unter allen Temperatur- und Zeitbedingungen, die zum Auftragen der thermoplastischen Harz-Zusammensetzung auf ein Substrat erforderlich sind, wobei der Anteil der Polymerkörner weniger als 40 Vol.-% des Gemisches beträgt.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Körner sphärisch sind und einen mittleren Volumendurchmesser von 5 bis 20 µm besitzen.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Körner Vesikel besitzen, die eine im wesentlichen sphärische Gestalt aufweisen und einen Durchmesser von weniger als 20 µm haben.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Vesikel einen Durchmesser von 0,1

bis 1 µm besitzen.

5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Körner Vesikel enthalten, die 5% bis 95% des Gesamtvolumens der Körner einnehmen.

6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Körner 5% bis 30% des Volumens des Gemisches beträgt.

7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der Mischung auch Titandioxid-Pigment vorhanden ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxid in den Körnern vorhanden ist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil von Titandioxid in den Körnern von 1 bis 60 Gew.-% der Körner beträgt.

10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerkörner Kern/Mantel-Polymereteilchen sind.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß jedes Korn ein einzelnes Vesikel besitzt.

12. Verfahren zur Herstellung einer pulverförmigen Beschichtungs-Zusammensetzung, umfassend das Vermischen eines härtbaren Harzes oder eines thermoplastischen Harzes mit den anderen Bestandteilen, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz mit Vesikeln enthaltenden Polymerkörnern vermischt wird, die einen mittleren Volumendurchmesser von 3 bis 30 µm besitzen und aus einem Polymermaterial gebildet sind, das weder schmilzt, noch sich nennenswert zersetzt unter den jeweiligen Temperatur- und Zeitbedingungen des Vermischens und denen, die zum Härten der härtbaren Harz-Zusammensetzung erforderlich sind, und den Temperatur- und Zeitbedingungen, die zum Auftragen der thermoplastischen Harz-Zusammensetzung auf ein Substrat erforderlich sind, wobei der Anteil der Polymerkörner weniger als 40 Vol.-% des Gemisches beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch zum Schmelzen des Harzes erhitzt wird und das Gemisch vor dem Zerkleinern auf die gewünschte Endgröße extrudiert und abkühlt wird.